

# Estructura electrònica i propietats de sistemes multifuncionals: materials derivats del bisditiàzoli

## *Electronic structure and properties of multifunctional systems: bisdithiazolyl-based materials*

Cristina Roncero, Mercè Deumal, Jordi Ribas, Ibério de P. R. Moreira

Universitat de Barcelona. Departament de Ciència de Materials i Química Física. Secció de Química Física

Universitat de Barcelona. Institut de Química Teòrica i Computacional

**Resum:** Els materials orgànics moleculars cada vegada tenen més aplicacions en la fabricació de dispositius electrònics per les seves propietats òptiques i de conducció. Quan els elements moleculars són radicals, cal tenir en compte alhora la càrrega i l'espín de l'electró desaparellat. La racionalització de l'estructura i de les propietats d'aquests materials multifuncionals requereix una descripció acurada de la seva estructura electrònica. En aquest treball s'analitza l'aplicabilitat dels models actuals en la modelització de la conducció elèctrica d'aquests materials, emprant tota una família de compostos derivats del bisditiàzoli com a sistemes model.

**Paraules clau:** Materials moleculars orgànics, radicals, materials multifuncionals, conductivitat elèctrica, estructura electrònica.

**Abstract:** Molecular organic materials are finding increasing application in the manufacture of electronic devices thanks to their optical and conduction properties. When the molecular moieties are radicals, both charge and spin of the unpaired electron should be taken into account. The full rationalization of the structure and properties of these multifunctional materials requires a careful description of their electronic structure. In this paper, the applicability of the current models in the modeling of the electrical conduction of these materials is analyzed, using the family of bisdithiazolyl-based compounds as model systems.

**Keywords:** Organic molecular materials, radicals, multifunctional materials, electrical conduction, electronic structure.

## Introducció

**H**istòricament, els materials amb aplicacions en electrònica han estat materials inorgànics, com ara els metalls de transició, semiconductors com el silici o òxids conductors amb ions liti. Els compostos orgànics, en canvi, sempre s'havien vist com a aïllants sense cap interès en el camp de l'electrònica. Amb la síntesi de nous materials moleculars orgànics basats en esquelets de carboni-carboni extensos (grafè, polímers conductors, etc.) [1], s'ha desenvolupat tota una nova branca d'investigació de materials electrònics orgànics amb aplicacions molt diverses [2]. La motivació darrere l'estudi d'aquests nous materials és la millora de les propietats dels materials clàssics (inorgànics) amb propietats òptiques i electròniques més controlables per tal de fabricar dispositius més econòmics, flexibles i lleugers. Aquests materials orgànics estan

constituïts per molècules orgàniques amb enllaços dobles conjugats. En el cas dels materials orgànics moleculars, les interaccions febles entre els seus constituents poden facilitar la fabricació de dispositius, però, a la vegada, tenen efectes poc predictibles en l'empaquetament cristal·lí, ja que diferents polimorfes poden presentar propietats molt variades [3]. Per exemple, la conductivitat es veu molt afectada per la naturalesa feble d'aquestes interaccions intermoleculars i per la disposició relativa de les molècules en el cristall. En aquest sentit, un coneixement detallat de l'estructura cristal·lina i de la distribució electrònica en aquests sistemes és crucial per entendre'n i racionalitzar-ne les propietats. És per aquesta raó que s'han fet grans esforços per sintetitzar materials amb estructures ben definides que millorin aquestes propietats.

L'espintrònica o magnetoelectrònica [4-7] aprofita les propietats de certs materials multifuncionals en els quals el transport electrònic implica tant la càrrega com l'espín de l'electró. Aquest camp, així doncs, permetrà l'obtenció de dispositius potencialment més ràpids i amb un menor consum energètic. En el cas dels espintrònics moleculars orgànics, els elements constituents són radicals o diradicaloides [6] en què coexisteixen electrons desaparellats més o menys localitzats, que

Correspondència: Cristina Roncero  
Universitat de Barcelona. Departament de Ciència de Materials i Química Física.  
Secció de Química Física  
C. de Martí i Franquès, 1-11. 08028 Barcelona  
Tel.: +34 934 034 836. Fax: +34 934 021 231  
A/e: [cristina.roncero@ub.edu](mailto:cristina.roncero@ub.edu)

aporten el moment magnètic, amb electrons deslocalitzats responsables de la conductivitat del material. Aquest comportament tan diferenciat entre electrons d'un mateix sistema fa que, des del punt de vista teòric i computacional, els efectes de correlació necessaris per a la correcta descripció de l'estructura electrònica d'aquests materials impliquin l'ús d'aproximacions contraposades. En aquest cas, els electrons desaparellats localitzats requeririen una descripció acurada de la correlació electrònica intramolecular, mentre que la conducció implica bandes deslocalitzades. La correcta modelització de l'estructura electrònica i de les propietats electròniques i magnètiques d'aquests sistemes suposa, doncs, tot un repte, degut a la competició entre localitzar o transportar aquesta càrrega.

En aquest treball abordem la definició d'un esquema computacional apropiat per descriure l'estructura electrònica i les propietats elèctriques i magnètiques d'aquests materials multifuncionals en una família de materials representatius d'aquest comportament.

Abans d'introduir aquest model, cal descriure alguns aspectes de les propietats que es volen modelitzar. En el cas del comportament magnètic, la localització relativa dels electrons permet considerar el model de Heisenberg per interpretar-ne el comportament. En canvi, pel que fa a la conductivitat, els diferents comportaments límit observats han donat lloc al desenvolupament de models molt diferenciats. Per tant, la selecció del model més adequat és un punt crític a l'hora d'interpretar correctament la conductivitat d'un determinat material.

## Transport per *hopping* versus conducció per bandes

Fenomènicament, la conductivitat elèctrica ( $\vec{\sigma}$ ) és un tensor de rang 2, que es determina a partir de la densitat de portadors de càrrega ( $\rho_c$ ), la càrrega d'aquests ( $q$ ) i el tensor de mobilitat ( $\vec{\mu}$ ), d'acord amb l'equació següent:  $\vec{\sigma} = q\rho_c\vec{\mu}$ .

La simulació de la conductivitat elèctrica d'un sistema requereix definir un model que relacioni els paràmetres macroscòpics que apareixen amb els seus estats quàntics. En aquest punt, es distingeixen tres règims diferents que dependran del mecanisme de transport de càrrega que prevalgui en el mate-

rial. Per un costat, hi ha el model de bandes, en el qual el solapament entre els orbitals moleculars dona lloc a bandes amples semiplenes en les quals els electrons (o els forats) estarien deslocalitzats. En aquests sistemes, la conductivitat ve determinada per la naturalesa de les bandes al voltant del nivell de Fermi. Normalment, aquest model s'aplica en l'estudi de metalls i semiconductors inorgànics.

Un segon règim seria el del model de transport de càrrega per *hopping*. Segons el model de *hopping*, la càrrega es troba localitzada i la conductivitat és deguda a salts discrets de la càrrega d'un *site* a un altre. En aquest model, el *site* ve definit pel grau de deslocalització de la càrrega en els estats inicial i final de la transferència, i pot ser una molècula, una part específica d'una molècula o un agregat de molècules. Aquest model, en contrast amb el model de bandes, sol emprar-se en la modelització de la conductivitat en cristalls moleculars amb acoblaments molt dèbils o en sòlids desordenats.

Finalment, els sistemes que tinguin unes propietats a mig camí de les descrites anteriorment, amb portadors de càrrega tant localitzats com deslocalitzats, es descriurien amb un model intermedi entre el de bandes i el de *hopping*.

A la bibliografia, hi ha nombrosos estudis computacionals que expliquen la conductivitat tant a partir d'un model de bandes [8] com d'un model de transport per *hopping* [9, 10]. Tot i que la majoria d'estudis que fan servir el model de bandes interpreten semiconductors inorgànics, aquest model també s'ha aplicat en l'estudi de la conductivitat de semiconductors moleculars orgànics [10]. Per altra banda, fins ara l'aplicació del model de *hopping* s'ha utilitzat majoritàriament en l'estudi de sistemes orgànics de capes tancades [9, 10].

En el cas que ens interessa, és a dir, en l'estudi de la conductivitat elèctrica de sistemes formats per radicals orgànics, la descripció de l'estructura electrònica dels materials és més complexa. Requereix un model que consideri alhora la deslocalització dels electrons, per tal que el material condueixi, i la localització dels electrons de les capes obertes. Aquest grau de localització limita l'ús d'un model de bandes i suggereix l'ús d'un model de transport per *hopping* o de règim intermedi per descriure aquestes característiques.

En el model de transport per *hopping*, les components del tensor de mobilitat de la càrrega,  $\mu_{ij}$ , necessari per calcular la

conductivitat, es calculen com el sumatori de totes les velocitats de transferència de càrrega entre un parell de molècules, una acceptora i una donadora, en la direcció  $i$  i segons la component  $j$  del camp elèctric aplicat [11]:

$$\mu_{ij} = \sum_{ab} d_{ab,i} \frac{k_{ab}}{E_j}$$

on  $k_{ab}$  és la velocitat de la transferència de càrrega entre dos *sites*,  $d_{ab,i}$  és la distància entre ells i  $E_j$  és la component del camp elèctric aplicat. La velocitat de transferència de càrrega ( $k_{ab}$ ) entre dues molècules es pot calcular, en el límit no adiabàtic (és a dir, quan la funció d'ona que descriu el sistema canvia de forma instantània en el moment en què es produeix la transferència de càrrega), mitjançant l'equació de Marcus [12, 13]:

$$k_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \left\langle |H_{ab}|^2 \right\rangle_{TS} e^{-\beta \Delta G^*}$$

on  $H_{ab}$  és l'acoblament electrònic entre els dos *sites* ( $a$ , donador i  $b$ , acceptor),  $\lambda$  és l'energia de reorganització, paràmetre que estima el cost energètic associat a la incorporació (o pèrdua) de la càrrega per la molècula, i  $\Delta G^*$  és l'energia d'activació d'aquest procés. Tant l'acoblament com l'energia de reorganització són paràmetres que es poden avaluar mitjançant càlculs d'estructura electrònica emprant models de dímers aïllats (donador + acceptor) [3]. D'aquesta manera, es resol un problema de simulació d'una propietat macroscòpica, com és la conductivitat, amb l'avaluació d'una sèrie de paràmetres microscòpics.

Típicament, la conductivitat en els sistemes amb una energia tèrmica d'activació ( $E_{act}$ ) superior a  $\sim 0,4$  eV s'ajusten a un model de transport de càrrega per *hopping*. Un altre factor que podria ser indicatiu d'un règim de *hopping* és com es comporta la conductivitat enfront de la temperatura. Normalment, un increment de la conductivitat en augmentar la temperatura està lligat a una conducció de tipus *hopping*, mentre que si la conductivitat disminueix amb la temperatura, això podria deure's a un augment en les interaccions electró-fonó i ens trobaríem davant d'un règim de conductivitat per bandes. Seguint aquests criteris, hem seleccionat una família de compostos derivats del bisditiazolil, sintetitzats i caracteritzats per Robertson *et al.* [14], com a primers candidats per al nostre estudi.

L'objectiu d'aquest treball és, doncs, comprovar la validesa de l'ús del model de *hopping* per a aquesta família de materials moleculars orgànics de capes obertes, i de la simplificació del model estructural necessària per calcular els paràmetres electrònics associats a la simulació de la conductivitat d'acord amb aquest model de *hopping* ( $H_{ab}$  i  $\lambda$ ). En aquest treball presentem un estudi de l'estructura electrònica d'uns sistemes representatius d'aquests tipus de materials multifuncionals, emprant models periòdics que representen correctament l'estructura del sòlid, dins de l'aproximació monoelectrònica efectiva del funcional de la densitat (DFT). Això ens permetrà establir la naturalesa de l'estat fonamental dels materials, de les interaccions dominants i de les seves propietats estàtiques com a referència per aplicar les simplificacions necessàries per descriure la conductivitat.

## Família de compostos derivats del bisditiazolil

S'han reportat a la bibliografia tota una sèrie de sistemes derivats del bisditiazolil (figura 1) amb propietats conductores i magnètiques molt diverses [14–18]. Amb l'objectiu d'augmentar la conductivitat elèctrica, s'han sintetitzat diferents derivats d'aquests compostos modificant els substituents de l'anell piridínic o substituint els sofres per un element més pesat, com és el seleni. En tots els casos, es tracta de sistemes orgànics amb electrons desaparellats, empaquetats en forma d'apilaments  $\pi$  (vegeu l'exemple a la figura 2). En aquests estudis s'ha establert que l'elecció dels substituents de l'anell piridínic afecta l'empaquetament i que, fins i tot, es pot arribar a suprimir la dimerització d'aquests radicals  $\pi$ , problema molt freqüent en sistemes  $\pi$  de capes obertes. Això permet que els sistemes conservin els electrons desaparellats en tot el rang de temperatures estudiat (per sobre de 100 K).

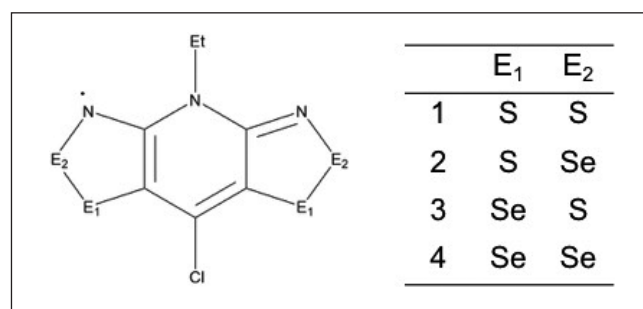


FIGURA 1. Família de compostos derivats del bisditiazolil (1–4).

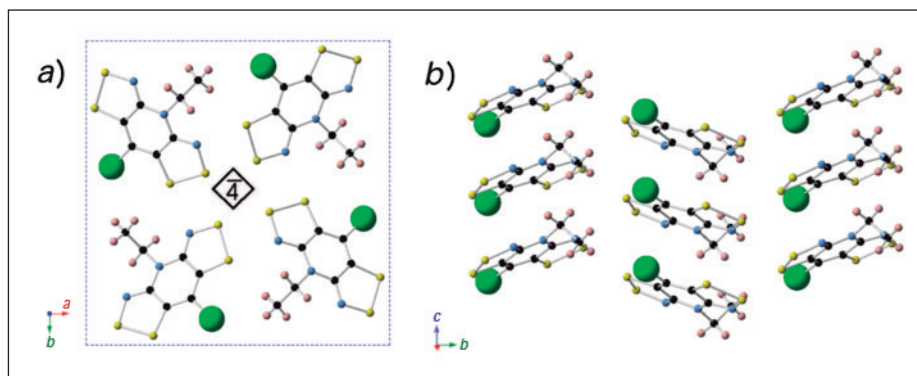


FIGURA 2. Detall de l'estructura cristal·lina del sistema 1.

Per tal d'establir un model efectiu que descrigui l'estructura electrònica i les propietats d'aquests materials multifuncionals, s'han seleccionat quatre sistemes d'aquesta família, representats a la figura 1. Tots presenten un motiu estructural comú i es distingeixen entre si per la substitució de S per Se en les posicions  $E_1$  i  $E_2$  (figura 1). Els quatre materials presenten el mateix empaquetament cristal·lí ( $P\bar{4}21m$ ), que consisteix en columnes de radicals apilats al llarg de l'eix c encara des entre si en forma de «molí de vent» i integrant un centre d'inversió (indicat com a  $\bar{4}$  en la figura 2) en què els àtoms en les posicions  $E_2$  queden molt propers.

Tots quatre materials presenten propietats magnètiques i conductores, que es resumeixen a la taula 1 [14]. La conductivitat ( $\sigma$ ) dels materials a 300 K varia al llarg de la sèrie de compostos amb la substitució de sofres per selenis. Les diferents conductivitats que mostren els materials 2 i 3 semblen indicar un possible efecte en la posició del Se en el sistema. Tanmateix, s'observa una disminució de les  $E_{act}$  de 0,43 eV (sistema 1) a 0,19 eV (sistema 4). Aquest rang d'energies tèrmiques d'activació és prou ampli per poder estudiar els límits del model de *hopping* en materials moleculars basats en radicals orgànics.

TAULA 1. Dades experimentals [14] de l'energia tèrmica d'activació ( $E_{act}$ ) i la conductivitat ( $\sigma$ ) a 300 K per als materials 1-4

Sistema	$E_{act}$ (eV)	$\sigma$ ( $S \cdot cm^{-1}$ )	Comportament magnètic
1	0,43	$3,2 \cdot 10^{-6}$	Paramagnètic
2	0,27	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ferromagnètic
3	0,31	$2,2 \cdot 10^{-5}$	Antiferromagnètic
4	0,19	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ferromagnètic

## Detalls computacionals

Els càlculs de l'estructura electrònica dels materials moleculars derivats del bisditiàzoli s'han realitzat segons la teoria del funcional de la densitat (*density functional theory*, DFT [19, 20]) emprant el funcional B3LYP [21], d'ús habitual en càlculs d'estructura electrònica de compostos orgànics.

Els càlculs que es presenten en aquest treball s'han realitzat amb el codi Crystal09 [22, 23], el qual té l'avantatge d'utilitzar una aproximació periòdica i funcions de base gaussianes atòmiques per construir els orbitals cristal·lins. Els detalls d'aquesta aproximació estan descrits en treballs previs [24, 25] i aquí només descriurem els aspectes computacionals més rellevants per reproduir els resultats que es presenten. Per als àtoms lleugers (H, C i N) s'han fet servir bases amb tots els electrons explícits, publicades per Gatti *et al.* [26], amb contraccions 3-1p1G per al H i 6-31d1G per al C i el N. En canvi, per als àtoms més pesants (S, Se i Cl) s'han utilitzat pseudopotencials per descriure els electrons més interns. Els pseudopotencials que s'han emprat són els següents: per al Cl s'ha utilitzat el pseudopotencial *large core* de Hay i Wadt [27]; per al S, un *large core* de Durand i Barthelat [28], i per al Se, un pseudopotencial *small core* de Stuttgart-Dresden [29]. Finalment, les bases per descriure els electrons de valència són pròpies de cada àtom: per al S és la descrita per Ouazzani *et al.* [30], que fa servir una contracció 31G\*, per al Se s'ha fet servir la base optimitzada per Heyd *et al.* [31], amb una contracció de 6611-661d61G, i per al Cl s'ha utilitzat la base descrita per Prencipe [32], amb una contracció 31G. Totes aquestes bases estan disponibles a la pàgina web del programa Crystal [28].

Els criteris de convergència per als paràmetres d'energia total i de control dels desenvolupaments de les integrals mono- i

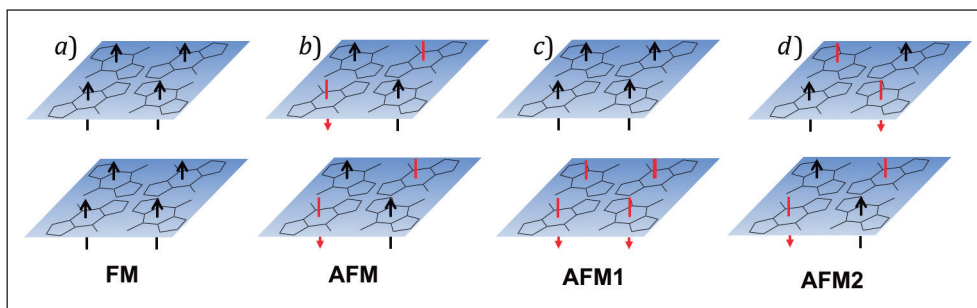


FIGURA 3. Esquema de l'ordenació dels espins en les solucions de capes obertes. Els plans simbolitzen el pla perpendicular a la direcció de l'apilament  $\pi$  que conté el centre de masses de les molècules descrites (pla *ab*). S'ha representat només l'esquelet dels compostos per claretat.

bielectròniques, controlades pels paràmetres ITOL, han estat de 7, 7, 7, 7, 14 en tots els càlculs, uns valors prou estrictes per assegurar una convergència numèrica de l'energia total a  $10^{-6}$  unitats de Hartree. L'espai recíproc s'ha representat seguint l'esquema de Monkhorst-Pack [33] amb una xarxa de  $2 \times 2 \times 4$  punts K en la zona de Brillouin.

A fi d'establir la naturalesa de l'estat fonamental dels sistemes, s'han realitzat càlculs periòdics considerant diferents solucions electròniques de capa tancada i capa oberta amb diferents ordenacions de l'espín. Aquestes solucions s'han definit mitjançant l'aproximació de simetria trencada (*broken-symmetry*, BS) amb funcions polaritzades d'espín (*spin polarized*), utilitzant un esquema descrit prèviament [34]. Les solucions calculades (figura 3) han estat les següents: *a*) la solució d'alt espín, que representaria un estat ferromagnètic (FM) en què cada molècula presenta un electró desaparellat, amb una ordenació dels espins paral·lela en totes les direccions (figura 3a); *b*) una solució de baix espín, amb un ordre d'espins paral·lels en la direcció dels apilaments  $\pi$  i antiparal·lels en els plans perpendiculars a l'apilament (AFM, figura 3b); *c*) una segona solució de baix espín, en aquest cas ordenant els espins de forma paral·lela en el pla perpendicular a l'apilament i de forma antiparal·lela al llarg de l'apilament (AFM1, figura 3c); *d*) una darrera solució d'espín baix, amb els espins completament antiparal·lels en totes les direccions del cristall (AFM2, figura 3d), i *e*) la solució diamagnètica, és a dir, de capa tancada (*closed shell*, CS). Per generar aquestes solucions s'han fet servir dos tipus de cel·les cristal·lines. En el cas de les solucions que presenten una ordenació d'espins antiparal·lels al llarg de l'eix de l'apilament  $\pi$ , el model ha consistit en una cel·la unitària corresponent a la cel·la convencional cristal·logràfica, amb 4 molècules (80 àtoms en total). En canvi, per a les solucions que presenten els espins ordenats antiparal·lelament

al llarg de l'eix de l'apilament, s'ha hagut de duplicar la cel·la convencional en aquesta direcció, fet que implica una reducció de la simetria del sistema. En aquest cas, el model constarà de 8 radicals (160 àtoms). En tots els models s'han utilitzat les estructures cristal·lines determinades experimentalment i publicades per Robertson *et al.* [14] a 100 K.

## Resultats i discussió

Tal com s'ha esmentat anteriorment, el primer pas en l'estudi de la família de materials moleculars derivats del bisditiàzoliol ha estat l'avaluació de l'estabilitat de diferents solucions electròniques.

TAULA 2. Energies per fórmula unitària (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de les diferents solucions electròniques obtingudes a nivell de B3LYP per als sistemes 1-4

Sistema	FM	CS	AFM	AFM1	AFM2
1	0	2 795	9,2	3,8	-0,7
2	0	2 478	23,1	16,2	9,2
3	0	—	9,6	-1,1	1,3
4	0	2 463	18,8	1,3	15,0

Totes les energies estan referides a la solució FM.

En la taula 2 s'indiquen les energies de les diferents solucions electròniques referides a la solució FM. Si analitzem aquests resultats, veiem que l'estat fonamental és diferent per a cadascun dels materials i s'estableix una relació entre el comportament magnètic i la quantitat de Se. En tots els casos, les solucions de menor energia són de capes obertes i mostren que els electrons es mantenen desaparellats i localitzats a cada molècula. De fet, la solució de capes tancades (diamagnètica) queda sempre a uns  $2\,500\text{ cm}^{-1}$  per sobre de les solució-



ons de capes obertes. En el sistema 1, les solucions FM i AFM2 són molt properes en energia, quasi degenerades. Aquest fet és indicatiu d'un comportament paramagnètic, en consonància amb les observacions experimentals. En el sistema 3, en canvi, sembla que la solució és més estable si els espins al llarg de l'eix dels apilaments  $\pi$  es troben ordenats antiparal·lelament, la qual cosa fa que la solució de més baixa energia sigui l'AFM1. Finalment, quant als materials 2 i 4, en tots dos la solució més estable a baixa temperatura és l'FM, fet que concorda amb l'increment de la magnetització observat experimentalment a baixa temperatura. Tots aquests comportaments magnètics associats als estats fonamentals calculats impliquen un comportament magnètic que concorda amb les dades experimentals reportades per Robertson *et al.* [14]. Si analitzem en detall els resultats obtinguts enfront de la ràtio S/Se dels compostos, podem observar que l'augment de seleni en els monòmers sembla estabilitzar la solució ferromagnètica. A més, comparant els casos 2 i 3, observem que, tot i tenir la mateixa ràtio S/Se, presenten un comportament magnètic diferent. Així doncs, no només és important la ràtio S/Se, sinó que, tal com s'havia vist en les dades experimentals, també hi ha un efecte per la posició del seleni. El comportament magnètic dels compostos és totalment diferent depenent de si el Se es troba en la posició  $E_1$  o  $E_2$ , tant a nivell experimental com teòric. Aquesta diferència també s'observa en la conductivitat. Si comparem les conductivitats a 300 K i les energies tèrmiques d'activació dels materials 2 i 3 (vegeu la taula 1), observem el mateix comportament: tant l'energia d'activació com la conductivitat mostren que el sistema 3 és més conductor que el 2, la qual cosa confirma que el compost és sensible a la posició del Se, degut a una menor distància entre molècules dins del pla *ab*.

Si comparem els comportaments observats en analitzar les energies amb les dades de conductivitat (taula 1), observem que els compostos que presenten una certa degeneració de la solució FM amb alguna AFM o un estat fonamental AFM són també els que tenen conductivitats més baixes (compostos 1 i 3). A mesura que s'estabilitza la solució FM, la conductivitat dels compostos augmenta (compostos 2 i 4). És important remarcar, però, que en tots els casos la solució de capes tancades (o diamagnètiques) es troba força propera en energia (aproximadament, 300 meV). Aquest fet podria implicar que aquest tipus de solucions metàl·liques podrien tenir un paper rellevant per interpretar les propietats elèctriques d'aquests materials.

Les estructures de bandes obtingudes per a tots els sistemes estudiats són semblants entre elles. A la figura 4, a títol d'exemple, es representen els diagrames de bandes de les solucions FM i AFM dels sistemes 1 i 4. De totes les solucions de capes obertes calculades, només s'ha representat l'AFM pels motius següents: *a)* totes les solucions de baix espín donen estructures de bandes molt similars, i *b)* com que el camí depèn de la cel·la simulada, s'han utilitzat els estats calculats amb la cel·la més petita per simplificar la comparació de l'estructura electrònica entre els sistemes.

En totes les solucions de capes obertes trobem un *band gap* indirecte de l'ordre d'un semiconductor, d'aproximadament 1,3 eV, en contrast amb la solució diamagnètica (de capes tancades), que és metàl·lica. Com es pot veure analitzant les estructures de bandes, en tots els casos les bandes al voltant del *gap* aïllant presenten poca dispersió.

Si analitzem les solucions de capes tancades, observem que, tal com passava amb les solucions de capes obertes, les estructures de bandes dels quatre sistemes són molt similars. A la figura 5 hem representat els diagrames de bandes obtinguts per a aquesta solució en els compostos 1 i 4. Comparant els diagrames de bandes de la solució CS amb els de les solucions AFM, veiem que les bandes AFM semblen originar-se amb un desdoblament de les bandes CS. En el cas de la solució diamagnètica, les bandes són més amples i tallen el nivell de Fermi, de manera que en resulta una solució conductora.

Les bandes obtingudes en les diferents solucions presenten poca dispersió. Aquest fet podria indicar que l'acoblament electrònic en aquests sistemes és força dèbil, requisit necessari per poder emprar el model de *hopping* en el càlcul de la conductivitat.

Malgrat la poca diferència que hi ha entre les estructures de bandes dels diferents sistemes descrits en aquesta secció, la conductivitat observada experimentalment varia d'una manera significativa, la qual cosa indica que es requereix un estudi més detallat del mecanisme de conducció. El model utilitzat habitualment per descriure la conductivitat en aquests sistemes seria el de *hopping*, però els nostres càlculs mostren que en tots els casos la solució metàl·lica (CS) es troba relativament a prop, i aquest estat podria participar en el mecanisme del material i fer que el model de bandes rígides no fos vàlid. *A priori*, la similitud dels valors de *band gap* i les estabilitats

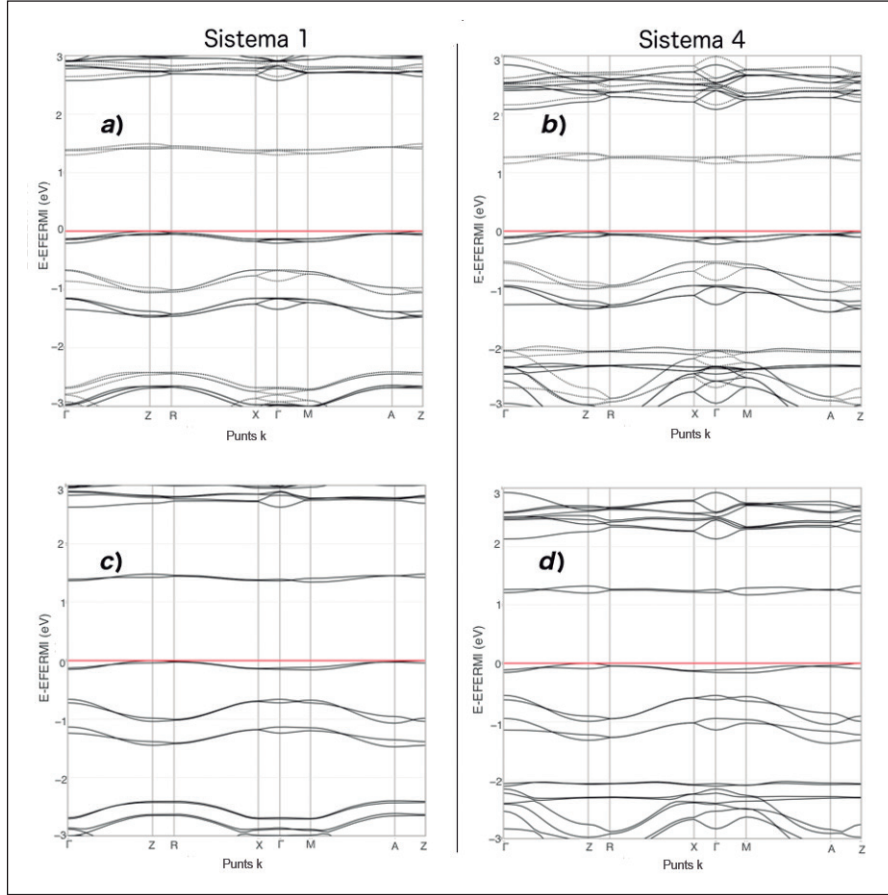


FIGURA 4. Diagrames de bandes de les solucions FM (a, b) i AFM (c, d) dels sistemes 1 i 4.

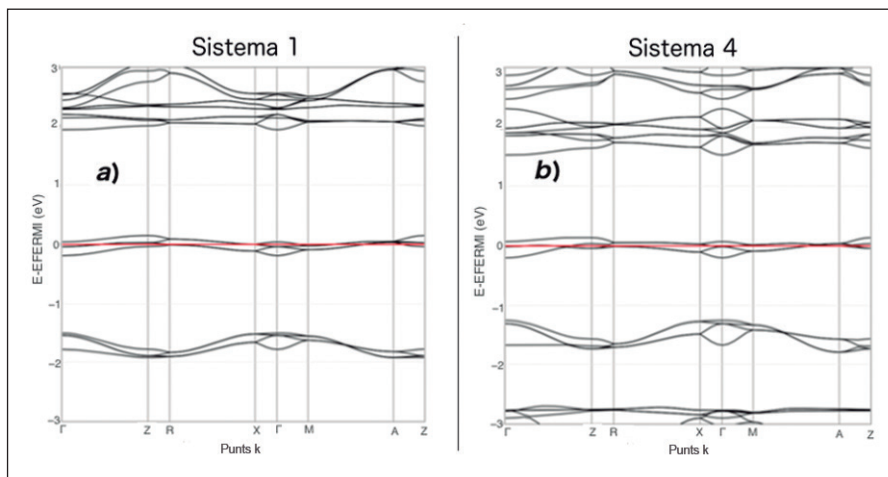


FIGURA 5. Diagrames de bandes de la solució CS dels sistemes 1 (a) i 4 (b).

de les solucions no podrien explicar la progressió de les propietats conductores en els sistemes. Per tant, el model de bandes no és suficient per descriure satisfactòriament el transport. Tot i així, la proximitat de la solució de capes tancades en tots els sistemes podria indicar que el model de transport

per *hopping* per si sol tampoc és suficient per descriure la conductivitat en aquests sistemes. Aquest fet requereix una anàlisi més detallada de les propietats d'aquests compostos mitjançant models més elaborats, que s'estan desenvolupant en l'actualitat.

## Conclusions

Les energies obtingudes per a les diferents solucions electròniques mostren una concordança entre l'estat fonamental del material i el comportament magnètic experimental. Tanmateix, s'ha pogut observar una certa correlació entre aquest estat fonamental calculat i el canvi en la conductivitat.

Les bandes poc disperses i el *band gap* de l'ordre de  $\sim 1,3$  eV per a tots els materials, corresponent a un semiconductor, ens indica que el model de transport de bandes no pot explicar la diferència en les propietats elèctriques d'aquests sistemes. Tot i així, la proximitat amb una solució metàl·lica ens fa sospitar que potser en algun dels materials el model de *hopping* no serà suficient.

Actualment, s'està treballant en la modelització de la conductivitat del sistema mitjançant el model de transport de càrrega per *hopping*, avaluant els diferents paràmetres microscòpics mitjançant models simplificats de dímers que es podran validar utilitzant els resultats obtinguts amb els models periòdics. La complexitat de l'estructura electrònica dels materials multifuncionals fa que sigui important combinar els resultats de models locals i periòdics per aprofitar els avantatges de les aproximacions disponibles. Això permetrà la racionalització de les propietats d'aquest tipus de materials multifuncionals.

## Agraïments

Agraïm el suport econòmic del Ministeri d'Economia, Indústria i Competitivitat (projectes MAT2014-54025-P, CTQ2016-76423-P i CTQ2017-87773-P) i de la Generalitat de Catalunya (2014-SGR-1422 i 2017-SGR-348). Cristina Roncero agraïx a la Universitat de Barcelona la beca de doctorat APIF.

## Referències i altres fonts

- [1] KLAUK, H. *Organic electronics: materials, manufacturing and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [2] KLAUK, H. *Organic electronics II: more materials and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [3] BRE, J.; BELJONNE, D.; COROPCEANU, V. «Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture». *Chem. Rev.*, vol. 104 (2004), núm. 11, p. 4971-5004.
- [4] FABIAN, J.; SARMA, S. D. «Spintronics: fundamentals and applications». *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76 (2004), p. 323-410.
- [5] MILLER, J. S.; GATTESCHI, D.; SANVITO, S. «Molecule-based magnets themed issue molecular spintronics». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40 (2011), p. 3336-3355.
- [6] NABER, W. J. M.; FAEZ, S.; WIEL, W. G. van der. «Organic spintronics». *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40 (2007), p. R205-R228.
- [7] DEVKOTA, J.; GENG, R.; SUBEDI, R. C.; NGUYEN, T. D. «Organic spin valves: a review», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26 (2016), p. 3881-3898.
- [8] SZULCZEWSKI, G.; SANVITO, S.; COEY, M. «A spin of their own». *Nat. Mat.*, vol. 8 (2009), p. 693-695.
- [9] KUBAS, A.; GAJDOS, F.; HECK, A.; OBERHOFER, H.; ELSTNER, M.; BLUMBERGER, J. «Electronic couplings for molecular charge transfer: benchmarking CDFT, FODFT and FODFTB against high-level ab initio calculations. II». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17 (2015), p. 14342-14354.
- [10] KOBAYASHI, H.; KOBAYASHI, N.; HOSOI, S.; KOSHITANI, N.; MURAKAMI, D.; SHIRASAWA, R.; KUDO, Y.; HOBARA, D.; TOKITO, Y.; ITABASHI, M. «Hopping and band mobilities of pentacene, rubrene, and 2,7-diocetyl[1] benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) from first principle calculations». *J. Chem. Phys.*, vol. 139 (2013), p. 014707.
- [11] OBERHOFER, H.; REUTER, K.; BLUMBERGER, J. «Charge transport in molecular materials: an assessment of computational methods». *Chem. Rev.*, vol. 117 (2017), p. 10319-10357.
- [12] MARCUS, R. A. «On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I». *J. Chem. Phys.*, vol. 24 (1956), p. 966-978.
- [13] MARCUS, R. A. «Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment». *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65 (1993), p. 599-610.
- [14] ROBERTSON, C. M.; LEITCH, A. A.; CVRKALI, K.; REED, R. W.; MYLES, D. J. T.; DUBE, P. A.; OAKLEY, R. T. «Enhanced conductivity and magnetic ordering in isostructural heavy atom radicals». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130 (2008), p. 8414-8425.
- [15] ROBERTSON, C. M.; LEITCH, A. A.; CVRKALI, K.; MYLES, D. J. T.; REED, R. W.; DUBE, P. A.; OAKLEY, R. T. «Ferromagnetic ordering in bithiaselenazoly radicals: variations on a tetragonal theme». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130 (2008), p. 14791-14801.
- [16] LEITCH, A. A.; YU, X.; WINTER, S. M.; SECCO, R. A.; DUBE, P. A.; OAKLEY, R. T.; LS, O. «Structure and property correlations in heavy atom radical conductors». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131 (2009), p. 7112-7125.
- [17] LEITCH, A. A.; LEKIN, K.; WINTER, S. M.; DOWNIE, L. E.; TSURUDA, H.; TSE, J. S.; MITO, M.; DESGREINERS, S.; DUBE, P. A.; ZHANG, S.;



- LIU, Q.; JIN, C.; OHISHI, Y.; OAKLEY, R. T. «From magnets to metals: the response of tetragonal bisdiselenazoly radicals to pressure». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133 (2011), p. 6051-6060.
- [18] LEKIN, K.; PHAN, H.; WINTER, S. M.; WONG, J. W. L.; LEITCH, A. A.; LANIEL, D.; YONG, W.; SECCO, R. A.; TSE, J. S.; DESGRENIERS, S.; DUBE, P. A.; SHATRUK, M.; OAKLEY, R. T. «Heat, pressure and light-induced interconversion of bisdithiazoly radicals and dimers». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136 (2014), p. 8050-8062.
- [19] HOHENBERG, P.; KOHN, W. «Inhomogeneous electron gas». *Phys. Rev.*, vol. 136 (1964), p. B864-B871.
- [20] KOHN, W.; SHAM, L. J. «Self-consistent equations including exchange and correlation effects». *Phys. Rev.*, vol. 140 (1965), p. A1133-A1138.
- [21] BECKE, A. D. «Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange». *J. Chem. Phys.*, vol. 103 (1993), p. 361-363.
- [22] DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C. M. Z. «CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals». *Kristallogr.*, vol. 220 (2005), p. 571-573.
- [23] DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D'ARCO, P.; LLUNELL, M. *CRYSTAL09 User's manual*. Torì: Università degli Studi di Torino, 2009.
- [24] DOVESI, R.; CIVALLERI, B.; ORLANDO, R.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R. «Ab initio quantum simulation in solid state chemistry». *Rev. Comput. Chem.*, vol. 21 (2005), p. 1-125.
- [25] PISANI, C. (ed.). *Quantum-mechanical ab-initio calculations of the properties of crystalline materials*. Berlin: Springer, 1996. (Lecture Notes in Chemistry; 67).
- [26] GATTI, C.; SAUNDERS, C.; ROETTI, C. «Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals - the case of urea». *J. Chem. Phys.*, vol. 101 (1994), p. 10686-10696.
- [27] HAY, P. J.; WADT, W. R. «Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi». *J. Chem. Phys.*, vol. 82 (1985), p. 284.
- [28] Crystal. <<http://www.crystal.unito.it/>> [Consulta: 24 abril 2018].
- [29] PETERSON, K. A.; FIGGEN, D.; GOLL, E.; STOLL, H.; DOLG, M. «Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16-18 elements». *J. Chem. Phys.*, vol. 119 (2003), p. 11113-11123.
- [30] OUAZZANI, T.; LICHANOT, A.; PISANI, C.; ROETTI, C. «Relaxation and electronic structure of surfaces in lithium sulphide: a Hartree-Fock ab initio approach». *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 54 (1993), p. 1603-1611.
- [31] HEYD, J.; PERALTA, J. E.; SCUSERIA, G. E.; MARTIN, R. L. «Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional». *J. Chem. Phys.*, vol. 123 (2005), p. 174101.
- [32] PRENCIPE, M. Tesi doctoral. 1990, p. 87-89.
- [33] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. «Special points for Brillouin-zone integrations». *Phys. Rev. B*, vol. 13 (1976), p. 5188-5192.
- [34] RIVERO, P.; MOREIRA, I. DE P.; ILLAS, F. «Spin Hamiltonian effective parameters from periodic electronic structure calculations». *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 117 (2008), p. 012025.



C. Roncero



M. Deumal



J. Ribas



I. de P. R. Moreira

**Cristina Roncero** va néixer el 1992 a Barcelona i es va graduar en química per la Universitat de Barcelona (UB) el 2015. Ha fet el Màster Interuniversitari de Modelització Computacional Atomística i Multiescala en Física, Química i Bioquímica i, actualment, cursa els estudis de doctorat a la UB amb una beca APIF, sota la direcció dels professors Mercè Deumal i Ibério de P. R. Moreira.

**Mercè Deumal** és doctora en química per la Universitat de Barcelona (UB, 1999). Des del 2005, és professora agregada Serra Húnter a la Secció de Química Física de la UB. La seva recerca se centra en l'estudi de materials moleculars amb propietats magnètiques i conductores, amb la finalitat de caracteritzar les interaccions magnètiques i de conducció a nivell microscòpic, interpretar-ne el mecanisme de propagació i simular-ne les propietats macroscòpiques.

**Jordi Ribas** és doctor en química per la Universitat de Barcelona (UB) des del 2006. Després d'una estada de recerca postdoctoral a la Universitat del Ruhr a Bochum amb una beca Humboldt, va obtenir un contracte Ramón y Cajal a la UB. Des del 2015 és professor agregat de la Secció de Química Física de la UB, i també és membre de l'Institut de Química Teòrica i Computacional de la UB. Els seus interessos en recerca inclouen estudis teoricocomputacionals de materials moleculars biestables, de materials moleculars magnètics i conductors, de mecanoquímica i de química verda.

**Ibério de P. R. Moreira** és doctor en química per la Universitat de Barcelona (UB, 2001) i actualment és professor titular del Departament de Ciència de Materials i Química Física de la UB. Va fer l'estada postdoctoral a la Universitat de Torí (Itàlia) i ha realitzat estades de recerca al Los Alamos National Laboratory (Nou Mèxic, EUA) i a les universitats Paul Sabatier de Tolosa (França), Groningen (Països Baixos) i Lund (Suècia). És coordinador del Màster Interuniversitari en Modelització Computacional Atomística i Multiescala en Física, Química i Bioquímica, organitzat per la UB i la Universitat Politècnica de Catalunya. Ha dut a terme estudis sobre l'estructura electrònica i les propietats magnètiques de sòlids i complexos organometàl·lics i actualment la seva recerca se centra en l'estudi de l'estabilitat i la reactivitat de radicals i nanomaterials orgànics.